



УКРАЇНА

(19) UA (11) 61016 (13) U
(51) МПК
G01N 27/26 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ АНІОНА ОКСОФЕРАТУ (VI)

1

(21) u201013209

(22) 08.11.2010

(24) 11.07.2011

(46) 11.07.2011, Бюл.№ 13, 2011 р.

(72) ПАВЛОВА ОЛЬГА ВОЛОДИМИРІВНА, БЕЛЯНОВСЬКА ОЛЕНА АНАТОЛІВНА, ГОЛОВКО ІГОР ДМИТРОВИЧ, СУПРУНОВИЧ ВІКТОРІЯ ІВАНІВНА, ГОЛОВКО ДМИТРО АРКАДІЙОВИЧ

(73) ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ"

2

(57) Спосіб кількісного визначення аніона оксоферату(VI), який включає взаємодію іонів FeO_4^{2-} з $[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ у лужному середовищі, який **відрізняється** тим, що в процесі прямого амперометричного титрування хромітним розчином проби, яка містить сполуки $\text{Fe}(\text{VI})$, фіксують точку еквівалентності за перетином гілок кривої амперометричного титрування.

Корисна модель належить до фізико-хімічних методів аналізу, зокрема до кількісного визначення аніона оксоферату(VI) (ферат, FeO_4^{2-}) в розчинах, які одержані шляхом транспасивної іонізації залізовмісних анодів у концентрованих розчинах гідроксидів лужних металів, і може бути використана в електрохімічному виробництві сполук феруму(VI).

Відомий арсенитно-броматний спосіб, який ґрунтується на окисненні оксофератом(VI) $\text{As}(\text{III})$ до $\text{As}(\text{V})$ та титруванні отриманого розчину при 70-80°C титрованим розчином бромату в присутності індикатора метилового оранжевого [Schreyer J.M., Thompson G.W., Ockerman L.T. Ferrate Oxidimetry. Oxidation of Arsenite with Potassium Ferrate(VI) // Anal. Chem. - 1950. - Vol. 22, №5. - P. 691-692]. До недоліків даного способу слід віднести використання при аналізі токсичних солей арсену, підвищеної температури та візуальну фіксацію точки еквівалентності, що приводить до суб'єктивної помилки експериментатора внаслідок різної колірної чутливості людського ока.

Відомий арсенитно-цератний спосіб, що базується на окисненні оксофератом(VI) $\text{As}(\text{III})$ до $\text{As}(\text{V})$ і титруванні отриманого розчину титрованим розчином солі $\text{Ce}(\text{IV})$ в присутності індикатора о-фенантроліну [Schreyer J.M., Thompson G.W., Ockerman L.T. Ferrate Oxidimetry. Oxidation of Arsenite with Potassium Ferrate(VI) // Anal. Chem. - 1950. - Vol. 22, №5. - P. 691-692]. До його недоліків відносяться застосування при аналізі отруйних солей арсену та візуальна фіксація кінцевої точки

титрування, яка особливо ускладнена у фератних розчинах, що сильно розпалися.

Відомий спосіб заміщення з візуальною фіксацією точки еквівалентності за зміною забарвлення індикатора (метод Шреєра - Томпсона - Оккермана), який полягає в наступному: пробу оксоферату(VI) змішують з розчином $\text{Cr}(\text{III})$ у лужному середовищі, що взятий у надлишку, далі розчин нейтралізують сумішшю сірчаної та фосфорної кислот, а потім титрують біхромат, що утворився, розчином солі Мора в присутності індикатора натрію діфеніламінсульфонату [Schreyer J.M., Thompson G.W., Ockerman L.T. Oxidation of Chromium(III) with Potassium Ferrate(VI) // Anal. Chem. - 1950. - Vol. 22, №11. - P. 1426-1427]. Недоліками даного способу є нечітка фіксація зміни забарвлення редокс-індикатора в точці еквівалентності в розбавлених за біхроматом розчинах, застосування великого асортименту реактивів та великого надлишку деяких речовин, що призводить як до подорожчання аналізу, так і зниження його точності внаслідок спотворення результатів титрування у присутності домішок окисників або відновників.

Відомий спосіб прямого титрування з візуальною фіксацією точки еквівалентності [Супрунович В.І., Павлова О.В., Головка І.Д., Головка Д.А. Экспрессный метод определения ферратов в щелочной среде с помощью гидросокомплексов хрома(III) // Вопр. химии и хим. технологии. - 2009. - №6. - с. 83-87], який полягає у поступовому додаванні до аликвоти розчину оксоферату(VI) при

(19) UA (11) 61016 (13) U

інтенсивному перемішуванні магнітною мішалкою розчину хроміту до переходу забарвлення від насиченого пурпурного до яскраво-жовтого. Поблизу точки еквівалентності нову порцію титранту додають з інтервалом 10-15с для забезпечення повноти перебігу реакції. До недоліків цього способу слід віднести суб'єктивну помилку експериментатора, яка пов'язана з різною колірною чутливістю людського ока, необхідність наявності певних навичок з візуальних спостережень при аналізі фератних розчинів різної концентрації, широкий надійний інтервал і велику вірогідність появи результатів, що кваліфікуються як промахи за допомогою Q-критерію. При титруванні фератних розчинів високих концентрацій (більше 10^{-2} М) малорозчинний бурий продукт (гідроксид заліза (III)), який утворюється, робить візуальну фіксацію точки еквівалентності, а отже, й визначення неможливими.

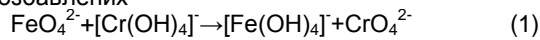
Найбільш близьким за технічною сутністю та результатом, що досягається, до корисної моделі, яка заявляється, є спосіб прямого потенціометричного титрування [Патент №52317 У Україна. G01N 27/06. Спосіб кількісного визначення аніона ферату / Супрунович В.І., Павлова О.В., Беляновська О.А., Головка І.Д., Головка Д.А.; заявник та патентовласник ДВНЗ „Укр. держ. хім. - техн. ун-т.” - №u201001302; заявл. 08.02.10; опубл. 25.08.10, Бюл. №16. - 4с.] (прототип), який полягає в наступному: пробу, що містить ферат-іони FeO_4^{2-} , титрують при інтенсивному перемішуванні магнітною мішалкою стандартним лужним розчином хроміту $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, реєструючи при цьому потенціал індикаторного електрода (платиновий мікроелектрод) відносно хлорсрібного електрода порівняння. Точку еквівалентності фіксують за стрибком потенціалу платинового індикаторного мікроелектрода. Недоліком прототипу є тривалість аналізу внаслідок повільного встановлення рівноважного потенціалу при концентраціях оксоферату(VI) менше 10^{-3} М (особливо поблизу точки еквівалентності) та обмеження нижньої границі чутливості до 10^{-4} М. При цьому вже при визначенні концентрацій FeO_4^{2-} -іонів менше $5 \cdot 10^{-4}$ М метрологічні характеристики методу потенціометричного титрування погіршуються (збільшуються надійний інтервал і помилка визначення).

В основу корисної моделі поставлено задачу вдосконалення способу кількісного визначення аніона оксоферату(VI) FeO_4^{2-} шляхом спрощення методики аналізу, скорочення його тривалості, поліпшення метрологічних характеристик і підвищення достовірності його результатів.

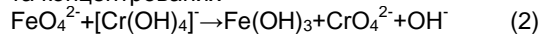
Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі кількісного визначення аніона оксоферату(VI), який включає взаємодію іонів FeO_4^{2-} з $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ в лужному середовищі, згідно з корисною моделлю в процесі прямого амперометричного титрування хромітним розчином проби, яка містить сполуки $\text{Fe}(\text{VI})$, фіксують точку еквівалентності за перетином гілок кривої амперометричного титрування.

В способі, який заявляється, застосовують метод прямого амперометричного титрування з одним індикаторним електродом, в ході якого пробу,

що містить оксоферат(VI)-іони, титрують лужним хромітним розчином. Реакція взаємодії іонів FeO_4^{2-} та $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ може перебігати за двома напрямкам: в розбавлених



та концентрованих



розчинах оксоферату (VI) відповідно.

Розчин титранту (натрію тетрагідроксохромату(III)) готують безпосередньо перед виконанням аналізу. Для цього аліквоту титрованого розчину солі хрому(III) в мірній колбі змішують з концентрованим розчином натрію гідроксиду.

Аліквоту (10-15 мл) фератного розчину вносять до стакану для титрування без додавання будь-якого фонового електроліту, оскільки функції останнього виконує концентрований розчин NaOH . За допомогою реостата встановлюють потенціал індикаторного електрода в діапазоні -0,2 В - -0,5 В (область дифузійного струму аніонів FeO_4^{2-}). Потім індикаторний платиновий мікроелектрод занурюють до фератного розчину та сполучають комірку сольовим місточком з електродом порівняння (насиченим каломельним електродом). Включають двигун, що приводить в обертання індикаторний електрод зі швидкістю 200-600 об./хв, і титрують лужним хромітним розчином з точно відомою концентрацією іонів хрому(III) при температурі 20-25°C. Після додавання чергової порції титранту фіксують силу струму в колі.

Оскільки електродну реакцію дає речовина, яку титрують:



величина дифузійного струму в процесі титрування поступово знижується внаслідок витрати оксоферат(VI)-іонів на реакцію з хромітом. При цьому ні титрант, ні продукти його взаємодії з компонентом, який визначається, в даному діапазоні потенціалів електродної реакції не дають. Титрування закінчують після досягнення силою струму значень, які практично не змінюються. Далі будують криву амперометричного титрування.

Оскільки в процесі титрування об'єм розчину поступово збільшується, що призводить до порушень лінійних залежностей вимірюваного струму від об'єму титранту, то для врахування розведення та більш точної фіксації точки еквівалентності значення дифузійного струму перераховують за формулою

$$I = \frac{V_0 + V}{V_0} \cdot I_{\text{експ}}, \quad (4)$$

де V_0 - вихідний об'єм розчину; V - об'єм, який додали; $I_{\text{експ}}$ - експериментально виміряна сила струму; I - сила струму з урахуванням розведення розчину.

Об'єм точки еквівалентності визначають графічно за перетином двох гілок перерахованої кривої амперометричного титрування.

Молярну концентрацію іонів FeO_4^{2-} розраховують за формулою

$$c(\text{FeO}_4^{2-}) = \frac{c([\text{Cr}(\text{OH})_4]^-) \cdot v([\text{Cr}(\text{OH})_4]^-)}{v(\text{FeO}_4^{2-})}, \quad (5)$$

де $C(\text{FeO}_4^{2-})$ - молярна концентрація розчину оксоферату(VI); $C([\text{Cr}(\text{OH})_4])$ - молярна концентрація розчину хроміту, $V(\text{FeO}_4^{2-})$ - об'єм аликвоти розчину оксоферату(VI), $V([\text{Cr}(\text{OH})_4])$ - об'єм розчину хроміту, витраченого на титрування.

Приклад виконання способу, який заявляється.

Вихідний фератний розчин (зразок №1) одержують шляхом анодного окиснення сталевий пластинки (Ст.3) площею 20 cm^2 у 15 M розчині NaOH (25°C) протягом 50 хвилин у комірці з розділеними катодним і анодним просторами при силі струму $0,08 \text{ A}$. Зразки №2, 3, 4 готують розведенням аликвот вихідного розчину в 15 M NaOH . Для аналізу 10 ml розчину, який містить FeO_4^{2-} -іони, вносять до стакана для титрування та сполучають сольовими місточками через посудину з насиченим розчином KCl з електродом порівняння - насиченим каломельним електродом. Потенціал індикаторного платинового мікроелектрода з робочим кінцем платинового дроту ($l=8 \text{ mm}$, $d=0,5 \text{ mm}$) за допомогою реостата встановлюють рівним $-0,2 \text{ V}$. Занурюють індикаторний електрод до фератного розчину, вмикають реверсивний двигун (РД-09), що забезпечує швидкість обертання електрода 300 об./хв , та титрують свіжоприготованим $1,87 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (зразки №1 та 2) або $4,68 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (зразки №3 та 4) розчином $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$. Після додавання кожної порції титранту за допомогою мікроамперметра ($\text{M} 198/2$) реєструють силу струму кола. В області кінцевої точки титрування відбувається зменшення струму практично до нуля внаслідок повної взає-

модії оксоферат(VI)-іонів з титрантом. Кожен зразок титрують 5 разів. Силу струму перераховують за формулою (4). На фіг. наведені типові криві амперометричного титрування зразків №1 та №2. Точку еквівалентності визначають графічно за перетином двох гілок кривої амперометричного титрування після лінеаризації останніх. Концентрацію оксоферату(VI) розраховують за формулою (5).

Приклад виконання способу-прототипу.

10 ml аналізованого фератного розчину (зразок №1, 2 або 3) переносять до стакана для титрування, опускають індикаторний платиновий електрод і магнітну мішалку, потім сполучають комірку за допомогою сольового місточка з хлоросрібним електродом порівняння (ЗВЛ1-М3.1), який розташований в ємності з насиченим розчином калію хлориду. Аналізований розчин при перемішуванні титрують свіжоприготованим лужним розчином тетрагідроксохрому(III) з концентрацією $[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ -іонів $1,87 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (зразки №1 та 2) або $4,68 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (зразки №3 та 4), при цьому фіксують значення потенціалу індикаторного електрода відносно хлоросрібного електрода порівняння. В області кінцевої точки титрування спостерігається стрибок потенціалу, який викликається заміною однієї потенціалвизначальної реакції на іншу. Кожний розчин титрують 5 разів. Концентрацію іонів FeO_4^{2-} розраховують за формулою (5).

Метрологічні характеристики кількісного визначення оксоферат(VI)-іонів способом амперометричного титрування, що заявляється, та методом потенціометричного титрування (прототип) наведені в таблиці.

Таблиця

Метрологічні характеристики визначення оксоферат(VI)-іонів ($n=5$; $P=0,95$)

| Зразок № | Спосіб | Визначено FeO_4^{2-} , $C \pm \delta$, M | S_r | Дисперсія, S^2 |
|----------|------------------------|--|-------|-----------------------|
| 1 | Прототип | $(9,04 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$ | 0,006 | $1,96 \cdot 10^{-11}$ |
| | Спосіб, що заявляється | $(9,09 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$ | 0,011 | $6,41 \cdot 10^{-11}$ |
| 2 | Прототип | $(3,76 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$ | 0,012 | $1,01 \cdot 10^{-11}$ |
| | Спосіб, що заявляється | $(3,81 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$ | 0,016 | $7,00 \cdot 10^{-11}$ |
| 3 | Прототип | $(1,50 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$ | 0,028 | $1,15 \cdot 10^{-11}$ |
| | Спосіб, що заявляється | $(1,53 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$ | 0,020 | $4,90 \cdot 10^{-12}$ |
| 4 | Прототип | Визначення неможливе | | |
| | Спосіб, що заявляється | $(6,45 \pm 0,17) \cdot 10^{-5}$ | 0,026 | $1,87 \cdot 10^{-12}$ |

З даних, які наведені в таблиці, випливає, що й прототип (метод потенціометричного титрування), та спосіб, що заявляється (метод амперометричного титрування), мають добру точність та відтворюваність і дають порівняні результати визначень. При аналізі фератних розчинів з концентрацією FeO_4^{2-} -іонів $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ методи мають подібні метрологічні характеристики, але, при зниженні концентрації до $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ спосіб-прототип не дозволяє встановити точну концентрацію оксоферат(VI)-іонів у зв'язку з утрудненням фіксації стрибка на кривій потенціометричного

титрування (стрибок розмитий, рівновага встановлюється дуже повільно). При цьому, окрім охоплення більшого діапазону концентрацій, що визначаються, методика амперометричного титрування дозволяє скоротити час аналізу на 5-10 хвилин порівнюючи з прототипом, тобто є більш експрес-ною.

Спосіб кількісного визначення оксоферат(VI)-іона FeO_4^{2-} в концентрованих розчинах гідроксидів лужних металів, що заявляється, може бути використаний у виробництві сполук Fe(VI) електрохімічним методом.

